

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-175758

⑤Int. Cl. ^B

C 08 L 83/04
C 08 K 3/36
5/54
9/06

識別記号

LRP

LRU
LRX

庁内整理番号

6609-4J

6770-4 J
6770-4 J

④公開 平成2年(1990)7月9日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

④発明の名称 オルガノポリシロキサン組成物及びその製造方法

②特 願 昭63-332528

②出 願 昭63(1988)12月28日

⑦發明者猪俣

博

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑦代理人 弁理士 岩見谷 周志

明 組 書

1. 発明の名称

オルガノポリシロキサン組成物及びその製造方法

2 特許請求の範囲

(1) (A) 一般單位式 (I) :



〔式中、R' は炭素原子数 1～10 のフッ素原子を含まない置換又は非置換の 1 価の炭化水素基を示し、a は 1.90～3.0 の数であり、b は 0～1.0 の数であり、a + b は 1.90～3.0 である〕

で表されるオルガノポリシロキサン

100重量部、

(B) 比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ微粉末

と、(C)式(Ⅱ)：



〔式中、 R_1 は式：



(ここで、 p は $4 \sim 12$ の整数である)

で表されるパーフルオロアルキル
基又は式：



(ここで、 q は $1 \sim 3$ の整数、
 n は $1 \sim 4$ の整数である)

で表されるパーフルオロアルキル
エーテル基を含有する炭素原子数
3～15の含フッ素有機基を示し、
R¹ は前記と同じ、R² は炭素原
子数2～10の2価の炭化水素基、
cは0、1又は2である]

で変される基を含む分子量3000以下のシラ
ザン化合物とを反応させてなるフルオロシ
リコーン処理シリカ

1 ~ 100 重量部

を含むオルガノポリシロキサン組成物。

(2) 特許請求の範囲第 1 項記載のオルガノポリ

シロキサン組成物の製造方法であって、前記 (B) のシリカ微粉末100重量部を前記 (C) シラザン化合物1~200重量部、(D) 水0~50重量部及び湿潤剤0~20重量部で処理してなる前記フルオロシリコーン処理シリカ1~100重量部を、前記 (A) オルガノポリシロキサン100重量部と混合する工程を有する方法。

(3) 特許請求の範囲第1項記載のオルガノポリシロキサン組成物の製造方法であって、前記 (A) オルガノポリシロキサン100重量部、前記 (B) シリカ微粉末10~100重量部、前記 (C) シラザン化合物0.2~200重量部、並びに (D) 水0.1~50重量部及び (E) 湿潤剤0~20重量部を混練する工程を有する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、オルガノポリシロキサン組成物及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

シリコーンゴム、シリコーングリース、シリコ

ーンオイルコンパウンド等のオルガノポリシロキサン組成物には、流動性の調節、機械的強度の補強、離型性や接着性の改善、並びに圧縮永久歪み、耐熱性及び耐薬品性の向上を目的としてシリカ微粉末が配合されている。このシリカ微粉末として、ヒュームドシリカ、湿式法シリカ等がある。しかし、これら従来のシリカ微粉末はいずれもその表面に多数のシラノール基を有するため、これをそのままオルガノポリシロキサンに配合して得られるオルガノポリシロキサン組成物は、保存中にストラクチュアリング、クリープハードニングなどと呼ばれる擬似架橋を起こし、流動性や稠度が著しく低下したり、またゴムでは可塑化もどりが極めて大きくなるなどの問題が生じる。そこで、従来は、これらのシリカ微粉末を予め式： $R^a_3SiC_2$ (式中、 R^a はフッ素を含まない1価の炭化水素基である) 等で表されるクロロシランや、式： $(R^a_3Si)_3NH$ (式中、 R^a は前記と同じ) 等で表されるシラザン化合物と反応させて表面にあるシラノール基をシリル化して得られる処理シリカをオ

ルガノポリシロキサンに配合する方法；シリカ微粉末をシリコーンゴムに混練した後に前記シラザン化合物やジアルキルシランジオール、アルコキシシラン等を添加して反応させ、組成物中のシリカ微粉末が有するシラノール基をシリル化するなどの方法が行われている。このような方法によって処理されたシリカ微粉末を含有するオルガノポリシロキサン組成物は、保存中のストラクチュアリングの発生を防止することができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記従来の方法によって表面にあるシラノール基をシリル化されたシリカ微粉末を含有するオルガノポリシロキサン組成物は、離型性や透明性が不十分であった。

そこで本発明の目的は、離型性や透明性に優れたオルガノポリシロキサン組成物及びその製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を解決するものとして、

(A) 一般単位式 (I) :



(式中、 R^a は炭素原子数1~10のフッ素原子を含まない置換又は非置換の1価の炭化水素基を示し、 a は1.90~3.0の数であり、 b は0~1.0の数であり、 $a+b$ は1.90~3.0である)

で表されるオルガノポリシロキサン

100重量部、

(B) 比表面積50 mf/g 以上のシリカ微粉末

と、
(C) 式 (II) :

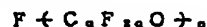


(式中、 R_f は式：



(ここで、 p は4~12の整数である)

で表されるパーフルオロアルキル基又は式：



(ここで、 q は1～3の整数、

n は1～4の整数である)

で表されるパーフルオロアルキル
エーテル基を含有する炭素原子数

3～15の含フッ素有機基を示し、

R^1 は前記と同じ、 R^2 は炭素原
子数2～10の2価の炭化水素基、

c は0、1又は2である]

で表される基を含む分子量3000以下のシラ
ゼン化合物とを反応させてなるフルオロシ
リコーン処理シリカ

1～100 重量部

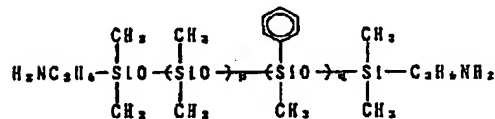
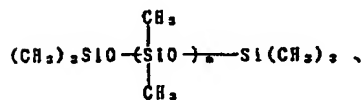
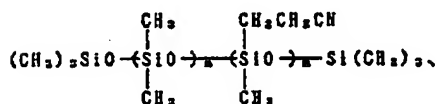
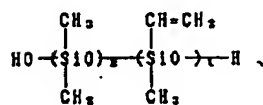
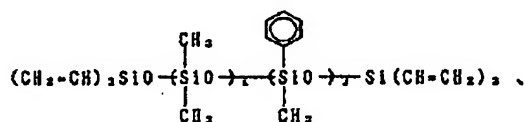
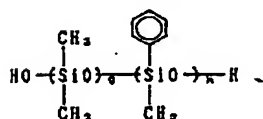
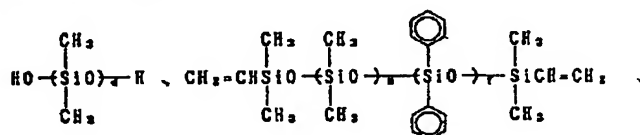
を含むオルガノポリシロキサン組成物を提供する
ものである。

本発明の組成物の(A)成分であるオルガノポリ
シロキサンは、前記一般単位式(1)で表される
ものであるが、式中、 R^1 は炭素原子数1～10の
フッ素原子を含まない置換又は非置換の1価の炭
化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、
プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、

シクロペンチル基、ヘキセニル基等の脂肪族又
は脂環式不飽和炭化水素基；フェニル基、トリル
基、キシリル基等の芳香族炭化水素基；クロロエ
チル基、クロロプロピル基、シアノエチル基、メ
トキシエチル基等の置換炭化水素基等が挙げられ
る。 a は1.90～3.0、好ましくは1.96～2.40の数
であり、 b は0～1.0、好ましくは0～0.40の数
であり、 $a+b$ は1.90～3.0、好ましくは1.96～
2.40である。

このオルガノポリシロキサンの重合度は、通常、
10000 以下であり、低粘度の液状のものからゴム
状のものまでが含まれる。特に、液状のシリコー
ンゴム組成物を得る場合には粘度が500～100000
cStのものが好ましい。

このオルガノポリシロキサンの具体例としては、
例えば、下記式：



(式中、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、 m 、
 n 、 p 、 q は0又は正の整数)

で表されるものが挙げられる。

これらのオルガノポリシロキサンの製造は、工
業的に周知の方法によって行うことができ、例え
ば、式：



(ここで、 R^1 は前記一般単位式(1)

で定義したものと同様のものであり、

r は、例えば、3～8である)

で表されるシクロトリシロキサンやシクロテトラ
シロキサン等の環状シロキサンと、トリオルガノ
ジシロキサン又は微量の水とを、酸もしくはアル
カリ触媒の存在下に平衡反応や開環反応等を行わ
せることによって行うことができる。

本発明の組成物の製造は、まず(B)シリカ微粉

末100重量部を、(C)シラザン化合物1~200重量部、並びに必要に応じて(D)水0~50重量部及び(B)湿潤剤0~20重量部を用いて処理してフルオロシリコン処理シリカを調製し、このフルオロシリコン処理シリカ1~100重量部を前記

(A)オルガノポリシロキサン100重量部に混合する方法；(A)オルガノポリシロキサン100重量部、

(B)シリカ微粉末10~100重量部、(C)シラザン化合物0.2~200重量部及び(D)水0.1~50重量部並びに必要に応じて(B)湿潤剤0~20重量部を混練する方法などによって行うことができる。

本発明の組成物の成分であるフルオロシリコン処理シリカの製造に用いられる(B)シリカ微粉末は、比表面積50ml/g以上、好ましくは100ml/g以上のシリカ微粉末であり、例えば、ヒュームドシリカ等の乾式シリカ；湿式シリカなどが挙げられる。特に、オルガノポリシロキサン組成物として高い引裂き強度を有するシリコンゴムを得るためには、比表面積が200~400ml/gのものが好ましい。使用するシリカ微粉末の比表面積

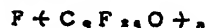
が50ml/g未満であると、得られる処理シリカをシリコンゴムに配合しても十分な補強効果が得られない。このシリカ微粉末の具体例としては、デグッサ社のアエロジル-130、200、300、380；キャボット社のMS-5、MS-7；日本シリカ社のニブシルVN-3、LP、E220、A-330などが挙げられる。

また、フルオロシリコン処理シリカの製造に用いられる(C)シラザン化合物は、前記式(II)で表される基を含むものであるが、式中、R₁は一般式：



(ここで、pは4~12の整数である)

で表されるパーフルオロアルキル基又は一般式：

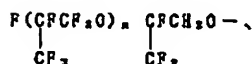


で表されるパーフルオロアルキルエーテル基を含有する炭素原子数3~15の含フッ素有機基を示し、例えば、下記式：

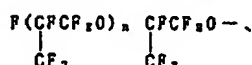


(ここで、mは1~3の整数、rは0~2の

の整数)

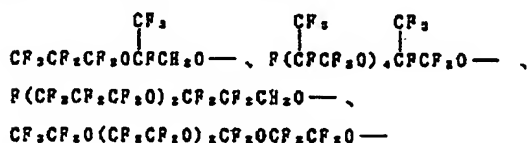
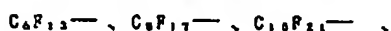


(ここで、nは1~4の整数)

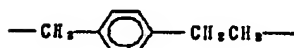


(ここで、nは1~4の整数)

で表される基を含むものである。このR₁の具体例としては、例えば、下記式：



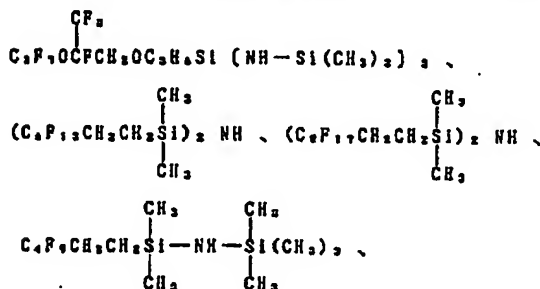
で表される基を挙げることができる。R₁としては前記式(I)に関して例示したものと同一ものを挙げることができる。R₂は2価の炭化水素基、例えば、エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、フェニルエチレン基、あるいは式：

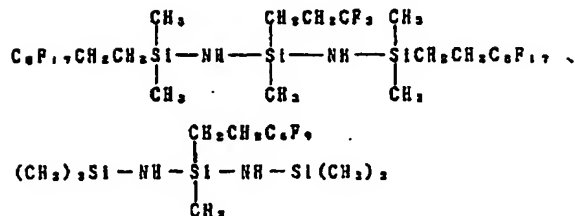
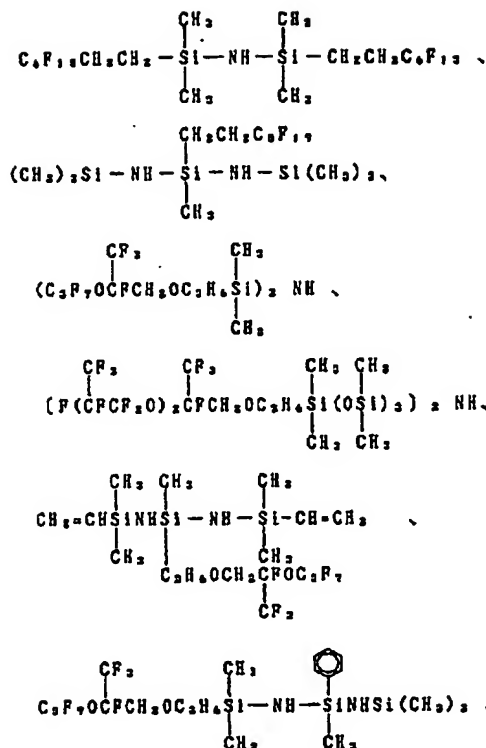


で表される基を挙げることができる。cは0、1又は2である。

このシラザン化合物の分子量は3000以下、好ましくは1000以下である。分子量が3000を超えるシラザン化合物を使用するとその立体障害等のため反応性が低下しシリカ微粉末表面のシラノール基を十分にシリル化できなかったり、又は反応終了後未反応のシラザン化合物もしくはその分解副生成物の除去が困難となり不都合を生ずることがある。

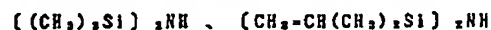
このシラザン化合物の具体例としては、下記式：





等で表されるものが挙げられる。

以上のシラザン化合物は1種単独でも2種以上を組合わせても用いられる。また、式：



等で表される含フッ素有機基を含有しないシラザン化合物と適当な割合で併用してもよい。含フッ素有機基を含有しないシラザン化合物を併用する場合、上記式(Ⅱ)で表される基を含有するシラザン化合物/含フッ素有機基を含有しないシラザン化合物の使用量の比は、通常、100/1～1/100である。式(Ⅱ)で表される基を含有するシラザン化合物が含フッ素有機基を含有しないシラザン化合物に比して少なすぎると、含フッ素有機

基によって得られる効果が不十分となるおそれがある。

上記式(Ⅱ)で表される基を含有するシラザン化合物は、例えば、対応するクロロシランを、例えば、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド等の塩素化溶剤又はフッ素化溶剤に溶解し、アンモニアガスを吹き込んで反応させ、生成する塩化アンモニウムを濾過もしくは水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ性水溶液で洗浄することにより除去し、蒸留等により精製して単体又は混合物の形態で得ることができる。

本発明の組成物の製造において、予め、(B)シリカ微粉末を(C)シラザン化合物並びに必要に応じて(D)水、(E)湿潤剤を用いて処理してフルオロシリコーン処理シリカを得、これを(A)オルガノポリシロキサンに混合する場合、フルオロシリコーン処理シリカの製造は、上記(B)シリカ微粉末の所定量を反応器に仕込み、室温で攪拌しながら、

(C)シラザン化合物を滴下又はスプレー等により添加するだけで、通常は穏やかに発熱し、アンモニアガスを遊離しながら反応が進行し、数時間から数日間熟成後、加熱又は減圧下にアンモニア、シラノール又はポリシロキサン等の分解副生物、あるいは未反応のシラザン化合物を除去すれば、フルオロシリコーン処理シリカを得ることができる。反応は、室温でも進行するが、さらに室温～200℃の温度に加熱して反応を促進させることができ、例えば、反応時間を2時間以内に短縮することもできる。このフルオロシリコーン処理シリカの製造において、シラザン化合物の使用量は、シリカ微粉末100重量部あたり1～200重量部、好ましくは10～50重量部である。シラザン化合物の使用量が1重量部未満であるとシリカ微粉末の表面のシリル化処理が不十分となり、200重量部を超えると高価になることや、反応終了後に未反応物や分解副生物の除去に多大の処理工程を必要とし、経済的に不利である。

ここで、シリカ微粉末表面のシラノール基をシ

ラザン化合物と十分に反応させ、シラノール基のシリル化を十分に行うため、シラザン化合物を添加する前に、水を滴下又はスプレーにより添加することが好ましい。この水は、シリカ微粉末とシラザン化合物の反応を促進させ、シリカ微粉末の表面のシラノール基のシリル化を促進させる働きをなすものである。また、室温以上の温度の水を使用するとシラザン化合物の分解を促進し、アンモニアの揮散を促進させることができるので、好都合である。この水の使用量はシリカ微粉末100重量部に対して0～50重量部、好ましくは2～20重量部である。水の使用量が50重量部を超えると、反応終了後に残存する水の除去に多大の時間とエネルギーを必要とするため経済的に不利である。

さらに、用いられるシリカ微粉末の表面を湿润し、シリカ微粉末とシラザン化合物の反応を十分に行わせるために、必要に応じて湿润剤を使用することができる。この湿润剤は分子量が3800以下のものが好ましい。

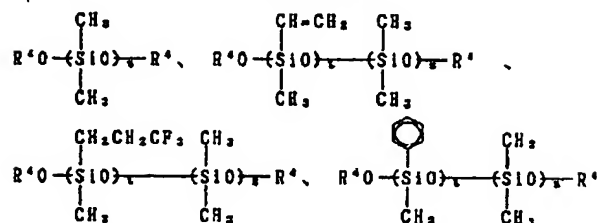
- (A) 前記一般単位式(I)で表されるオルガノポリシロキサン 100重量部、
 (B) 比表面積50 m^2/g 以上のシリカ微粉末 10～100重量部、
 (C) 水 0.1～50重量部、
 (D) 前記式(II)で表される基を含む分子 3000以下のシラザン化合物 0.2～200重量部
 及び
 (E) 湿润剤 0～20重量部

を混練する工程を有する製造方法によっても本発明の組成物を製造することができる。

以下、この製造方法を説明するが、シリカ微粉末の好ましい使用量、シラザン化合物の使用量及び水の使用量、並びに各成分を直接配合して混練することを除いては前記の方法と同様であり、以下、この点について説明する。

この製造方法において、例えば、(A)のシリカ微粉末の使用量はオルガノポリシロキサン100重

この湿润剤としては、例えば、式：



[式中、 R^1 は水素原子または炭素原子数1～4の1価の炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシエチル基等を示し、 s 及び t は正の整数である]

等で表される化合物が挙げられる。

湿润剤の使用量は、通常、シリカ微粉末100重量部あたり0～30重量部である。

また、(A)前記式(I)で表されるオルガノポリシロキサンに直接、(B)シリカ微粉末、(C)シラザン化合物、(D)水及び必要に応じて(B)湿润剤を配合して混練して本発明の組成物を製造する場合、例えば、

量部に対して10～100重量部、好ましくは20～50重量部である。また(D)のシラザン化合物の使用量は、例えば、オルガノポリシロキサン100重量部に対して0.2～200重量部、好ましくは2～50重量部である。(D)シラザン化合物の使用量が少なすぎると、シラザン化合物によるシリカ微粉末の表面処理が十分に行われず、また多すぎると前記のとおり反応終了後の後処理に多大の時間とエネルギーを要するため経済的に不利である。また、水の使用量は、例えば、オルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.2～20重量部である。水の使用量が少なすぎると、シラザン化合物によるシリカ微粉末の表面処理が十分に行われず、多すぎると反応終了後に残存する水の処理が面倒になる。

また、この製造方法においても、前記と同様にシラザン化合物として式(II)で表される基を含むシラザン化合物とフッ素を含まないシラザン化合物を併用してもよい。

このオルガノポリシロキサン組成物の製造方法

において、上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を密閉雰囲気下、室温で混合することにより、シリカ微粉末表面のシラノール基とシラザン化合物とが反応し、シラノール基のシリル化が進行していくが、さらに例えば、100℃前後に加熱すると反応が促進される。その後、例えば、160℃程度に反応混合物を加熱し、反応により生成したアンモニア、残存水分、副生物、未反応のシラザン化合物等を揮散させて除去すればよい。このとき、アンモニアの残存量を50ppm以下に除去すると好ましい。得られる反応混合物中のアンモニアの量が50ppmを超えると、例えば、残存アンモニアによるストラクチュアリングの発生、また(A)のオルガノポリシロキサンが分子鎖末端にシラノール基を有する場合にはアンモニアの触媒効果により縮合反応が生じ、得られる組成物が増粘し易い。さらに、(A)のオルガノポリシロキサンがビニル基等の脂肪族不飽和基を有し、白金触媒を用いてヒドロシリル化反応で硬化させる場合、アンモニアによる白金触媒の被毒が起こり、硬化性の悪い

組成物になってしまうおそれがある。

このオルガノポリシロキサン組成物の製造において、用いられるオルガノポリシロキサンが分子末端にシラノール基を有する場合には、pH6以上の水を使用すると好ましい。pHの調節は、例えば、アンモニア、炭酸アンモニア等を用いて行うことができる。

以上のようにして得られる本発明のオルガノポリシロキサン組成物を硬化させるためには、用途、硬化方法、用いられるオルガノポリシロキサン、シリカ微粉末、シラザン化合物等にしたがって、適当な架橋剤、触媒等を添加することができる。例えば、熱加硫ゴムでは、有機過酸化物を添加して加熱、加圧により架橋・硬化すればよく、付加反応硬化型の液状ゴムでは、オルガノポリシロキサンとしてビニル基を含有するオルガノポリシロキサンを用い、架橋剤として多官能性のハイドロジェンポリシロキサン、触媒として微量の白金触媒を添加して室温又は加熱下に硬化させることができる。縮合型の液状ゴムでは、オルガノポリシ

ロキサンとして、例えば、末端にシラノール基を有するシロキサンを使用し、架橋剤としてアセトキシシラン、アルコキシシラン又はその部分加水分解物等のシラノール基と架橋し得る多官能性のケイ素化合物を使用して硬化させることができる。

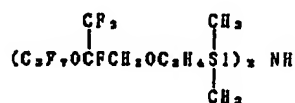
本発明により提供されるオルガノポリシロキサン組成物は、オルガノポリシロキサン組成物の用途、要求性能、性状等にしたがって適宜添加される添加剤を含んでいてもよい。この添加剤としては、例えば、顔料、耐熱性向上剤、接着助剤、離型剤、耐油性向上剤等が挙げられる。

(実施例)

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。

調製例1

シリカ微粉末(比表面積200 m²/g、日本アエロジル社製、アエロジル200)10gをフラスコに仕込み、室温下、攪拌しながらイオン交換水1.0gをゆっくり滴下した後、下記式：



で表されるジシラザン 9.9gを徐々に滴下して反応させたところ、穏やかな発熱とアンモニア臭の発生が認められた。密閉雰囲気下、1時間攪拌した。次に、室温下、18時間熟成させた後、反応混合物をホーロー皿に移し、ドラフト内で約6時間風乾させた後、熱風循環炉にて150℃で約16時間加熱処理により副生したアンモニア等の揮発成分を除去し、白色微粉末状の処理シリカ14.3gを得た。

得られた処理シリカの比表面積、炭素含有量及びフッ素含有量を測定したところ、それぞれ105 m²/g、9.5重量%、14.9重量%であった。また、この処理シリカをガラス瓶に水とともに入れ、振とうして水による濡れ試験に供したところ、処理シリカはすべて水面上に浮上し、撥水性を有することがわかった。

調製例2

ジシラザンとして、調製例1で使用したジシラザン4.9 gとヘキサメチルジシラザン0.9 gとからなる混合物を滴下した以外は調製例1と同様にして処理シリカを得た。

得られた処理シリカは白色微粉末状を呈し、比表面積、炭素含有量及びフッ素含有量を測定したところ、それぞれ115 ml/g、5.3 重量%及び7.5 重量%であった。また水による濡れ試験にかけたところ、撥水性を示した。

調製例3

下記に示す配合処方で各成分を使用した以外は調製例1と同様にして処理シリカを製造した。

シリカ微粉末(比表面積: 300 ml/g、アエロジル300)

100 g

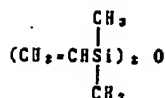
水

15 g

式:



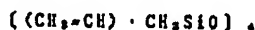
式:



で表されるビニルシロキサンと塩化白金酸とから調製された実質的に塩素分を含まない白金触媒(Pt濃度: 1.0 重量%、トルエン溶液)

0.5重量部

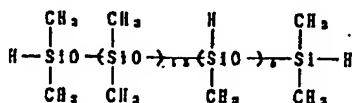
式:



で表されるシクロテトラシロキサン

0.05重量部

からなる混合物を、3本ロールで均一に混練した後、一般式:



で表される架橋剤 2.0重量部を配合して組成物を得、得られた組成物の透明性及び粘度を測定し、さらに下記の方法にしたがって離型性試験に供し、

で表されるシラザン化合物 10.2 g

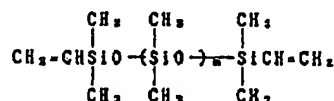
ヘキサメチルジシラザン 14.5 g

得られた処理シリカは、撥水性を有する白色の微粉末であった。

実施例1~2、比較例1

各例において、調製例1及び2で得られた処理シリカ、並びに比較例1としてヘキサメチルジシラザンのみを用いて製造した処理シリカ(比表面積120 ml/g、炭素含有量3.5 重量%)のそれぞれを用いて、下記の組成:

一般式:



で表され、粘度 5000cstである両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサン

100 重量部

処理シリカ

10 重量部

また硬化後の強度を測定した。結果を第1表に示す。

離型性試験

真空脱泡した組成物を、7×7×1.5 cmの箱形の型に入れた5×5×0.5 cmの鏡面状金属ブロックの鏡面に塗布した。室温下に16時間放置して硬化させ、型から取り出してさらに2日間熟成、硬化させ、組成物の硬化物からなる離型を得た。得られた離型に、ビスフェノール型の液状エポキシ樹脂に架橋剤としてトリエチレンテトラミンを主成分とする硬化剤を混合してなる樹脂組成物を流し込み、80℃で30分間硬化させて得られた成形品を脱型する操作を繰り返し、離型性及び表面の劣化を測定した。

①離型性

各例で得られた組成物から作成した離型についての離型性を下記の基準で評価した。

A-----硬化した成形品を脱型するときにはほとんど抵抗がない。

B-----AとCの中間

C.....硬化した成形品を脱型するときにやや抵抗がある。

②離型耐久性

ゴムの離型表面の劣化に伴って成形品の艶が低下することから、成形品の表面の艶が低下するまで脱型操作を繰り返し、その繰り返し回数で示した。

硬化後の強度

12×15×0.3 cmの金型に組成物を入れ、上面をステンレススチール製の板で平滑にならし、室温下に16時間放置して硬化させた後、金型から取り出してさらに2日間熟成・硬化させ成形シートを得た。この成形シートについてJIS K6301に準拠して硬さ、伸び、引っ張り強さを測定し、また比重を測定した。

実施例1で使用したものと同じジメチルポリシロキサン 100重量部
調製例3で調製した処理シリカ 15重量部
実施例2で使用したものと同じ白金触媒 0.2重量部
実施例2で使用したものと同じシクロテトラシロキサン 0.1重量部
得られた組成物は、流動性を有するペースト状を呈していた。

この組成物 115.3重量部に実施例2で使用したものと同じ架橋剤2.15重量部を添加し、均一に混合した後、真空脱泡し、得られた混練物を金型に流し込み115℃で10分間プレス成型し、10×12×0.2 cmのシートを成形した。このシートを150℃で1時間ポストキュアした後、JIS K6301に準拠して硬化物の機械的強度を測定した。結果を下記に示す。

硬さ: 31

伸び: 411%

引っ張り強さ: 36.3kg/cm

第1表

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
組成物の性状		透明性ある非流動性ペースト	実施例1より劣るが、実透明流動性ペースト	半透明、流動性ある粘度: 15000 cPの流体
離型性試験	離型性	A	A~B	C
	離型耐久性	18~20回で表面の艶が劣化	18~20回で表面の艶が劣化	15~16回でかなり劣化
硬化後の強度	硬さ	24	25	26
	伸び (%)	264	270	284
	引っ張り強さ (kg/cm)	6.5	10.5	13.5
比重 (25℃)		1.01	1.01	1.01

以上の結果から、本発明のフルオロシリコーン処理シリカを添加したシリコーンゴム組成物は、硬化物のゴム強度は、やや劣るが、剥離性及び離型耐久性に優れていることがわかる。

実施例 3

下記配合処方にしたがって、3本ロールを用いて各成分を均一に混練して組成物を製造した。

実施例 4

ニーダー中に、末端シラノール基停止ジメチルポリシロキサン (粘度: 20000cSt) 100 g、式:



で表されるジシラザン5.4 g、ヘキサメチルジシラザン14 g及びイオン交換水6 gを仕込み、5分間攪拌、混合した後、ヒュームドシリカ (比表面積: 300 ml/g、日本アエロジル社製、アエロジル300) 46 gを添加し、密閉雰囲気下で混合した。熱とアンモニアガスの発生が認められた。次いで、100℃で加熱しながら1時間混合した後、少量の窒素ガスを流しながら150℃、700 mmHgで加熱・減圧しながら約3時間攪拌し、アンモニア臭がなくなったことを確認した。その後、反応混合物を100℃以下に冷却し、さらに上記と同じ末端シラノール停止ジメチルポリシロキサン50 gを添加して混合した後、末端トリメチルシロキシ基停止ジメチルポリシロキサン (粘度: 30cSt) 40 g

及び末端シラノール基停止ジメチルポリシロキサン（粘度：30cSt）10 g を添加して混合し、3本ロールを用いて均一に混練して組成物を製造した。

得られた組成物中の残存アンモニア量を測定したところ、12ppm であった。また初期粘度及び150℃で2時間エージングさせた後の粘度を測定したところ、それぞれ3000ポアズ、3240ポアズであった。

また、下記配合処方の配合物を調製し、25℃で72時間放置して硬化させた。

上記で得られた組成物	100 g
$(n-C_8H_{17}O)_4Si$	3 g
$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$	0.5 g

得られた硬化物の機械的強度を測定したところ、下記の結果が得られた。

硬さ	27
伸び	410%
引張り強さ	38kg/cm ²
引裂き強さ (JIS A)	21kg/cm

（発明の効果）

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、離型性及び透明性に優れるものである。

代理人 弁理士 岩見谷 周志